

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 69/00

C08K 5/42

//(C08L69/00,27:

12,83: 04)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00806444. X

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347435A

[22] 申请日 2000. 4. 14 [21] 申请号 00806444. X

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 23 [33] JP [31] 116560/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/02472 2000. 4. 14

[87] 国际公布 WO00/64976 日 2000. 11. 2

[85] 进入国家阶段日期 2001. 10. 19

[71] 申请人 住友 DOW 株式会社

地址 日本东京

共同申请人 日本电气株式会社

[72] 发明人 梅山哲 四之宫忠司 佐藤一郎

位地正年 芹泽慎

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 阻燃性聚碳酸酯树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种阻燃性聚碳酸酯树脂组合物,其相
对于每 100 重量份聚碳酸酯树脂(A)包含 0.01-8 重量
份的硅氧烷化合物(B)、0.01-2 重量份特定的芳香磺
酸碱金属盐、以及 0.05-5 重量份纤维形成性含氟聚合
物(D),所述硅氧烷化合物(B)在主链中具有分枝结构
而且在其所包含的有机取代基中包括芳基。该组合物
具有高度阻燃性,而且同时不损失耐冲击性和成形性。
而且该组合物不含由氯和溴化合物制备的卤素系阻燃
剂,所以在燃烧期间不会由阻燃剂产生含卤素的气体,非
常有利于环境保护。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其相对于每 100 重量份聚碳酸酯树脂 (A) 包含 0.01—8 重量份的硅氧烷化合物 (B)、0.01—2 重量份以下通式 1 表示的芳香磺酸碱金属盐，所述硅氧烷化合物 (B) 在主链中具有分枝结构而且在其所包含的有机取代基中包括芳基：



其中 R 是苯基、萘基、或者被 A 取代的苯基或萘基，而 A 选自于卤素原子、烷基、芳基、乙烯基、烷氧基、氨基、甲基和乙基，以及 M 是碱金属；而且当 R 是苯基时，m 和 n 分别是 0—5 和 1—2 的整数 ($m+n \leq 6$)，当 R 是萘基时，m 和 n 分别是 0—7 和 1—2 的整数 ($m+n \leq 8$)。

2、如权利要求 1 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其还包含 0.05—5 重量份纤维形成性含氟聚合物 (D)

3、如权利要求 1 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，硅氧烷化合物 (B) 的混合量为 0.1—5 重量份，而碱金属盐 (C) 的混合量为 0.01—1 重量份。

4、如权利要求 2 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，硅氧烷化合物 (B) 的混合量为 0.1—5 重量份，碱金属盐 (C) 的混合量为 0.01—1 重量份，而所述含氟聚合物 (D) 的混合量为 0.05—1 重量份。

5、如权利要求 1—4 之一所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，

所述硅氧烷化合物 (B) 包含式 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的单元 (T 单元) 和/或式 $\text{SiO}_{2.0}$ 的单元 (Q 单元), 这些单元至少占总硅氧烷单元 ($\text{R}_{3.0}\text{SiO}_{2.0}$) 的 20 mol %。

6、如权利要求 1—5 之一所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 芳基占所述硅氧烷化合物 (B) 中所含有机取代基至少 20 mol%。

7、如权利要求 1—6 之一所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述芳基为苯基, 所述有机取代基中的端基选自于甲基、苯基、羟基和烷氧基, 而剩余有机取代基为甲基。

8、如权利要求 1—4 之一所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述碱金属盐 (C) 是至少一种以下芳基磺酸的碱金属盐: 对甲苯磺酸、对苯乙烯磺酸、1-萘磺酸、间苯二酸二甲基-5-磺酸、2, 6-萘二磺酸、苯磺酸、苯二磺酸、2, 4, 6-三氯-5-磺基间苯二酸二甲基、2, 5-二氯苯磺酸和 2, 4, 5-三氯苯磺酸。

9、如权利要求 8 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述碱金属盐 (C) 是至少一种以下芳基磺酸的钠盐和/或钾盐: 2, 4, 6-三氯-5-磺基间苯二酸二甲基、2, 5-二氯苯磺酸和 2, 4, 5-三氯苯磺酸。

10、如权利要求 8 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述碱金属盐 (C) 是至少一种以下芳基磺酸的钠盐: 对甲苯磺酸、对苯乙烯磺酸、1-萘磺酸、间苯二酸二甲基-5-磺酸、2, 6-萘二磺酸、苯磺酸和苯二磺酸。

11、如权利要求 10 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述钠盐的钠含量相对于 100 重量份聚碳酸酯树脂（A）为 0.001—0.05 重量份。

12、如权利要求 11 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述钠盐的钠含量相对于 100 重量份聚碳酸酯树脂（A）为 0.002—0.04 重量份。

13、如权利要求 2 或 4 所述的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述含氟聚合物（D）是聚四氟乙烯。

说明书

阻燃性聚碳酸酯树脂组合物

发明领域

本发明涉及阻燃性聚碳酸酯树脂组合物。更具体而言，本发明涉及具有更高阻燃性但不含卤素如氯和溴系阻燃剂或者磷系阻燃剂的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，该组合物不损坏作为聚碳酸酯树脂特征的机械性能例如优异的耐冲击性、流动性和成型品的外观。

发明背景

聚碳酸酯树脂广泛用于许多领域，如电气、电子和 OA 领域，作为具有优异透明性、耐冲击性、耐热性和电气特性的工程塑料。

在电气、电子和 OA 领域中，许多设备需要具有高度的阻燃性（UL94V）和耐冲击性，如个人计算机外部设备。聚碳酸酯树脂是具有自动熄火性的高度阻燃性塑料，但是为满足电气、电子和 OA 设备的安全性要求，仍需要相当于 UL94V-0 或者 94V-1 水平的高阻燃性。

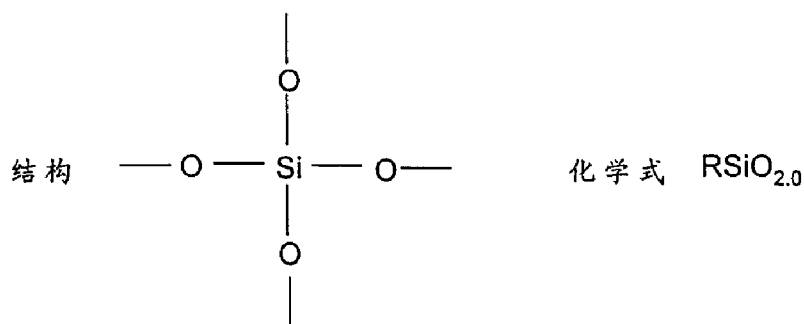
因此，为提高聚碳酸酯树脂的阻燃性，常规的方法是使用其中掺入大量溴代双酚 A 的碳酸酯衍生物的寡聚物或高聚物作为阻燃剂。

然而，虽然在与大量作为阻燃剂的溴代双酚 A 的碳酸酯衍生物的寡聚物或高聚物混合时确实提高了聚碳酸酯树脂的阻燃性，但是耐冲击性却降低，而且在成型品中容易产生裂纹。

另一方面，在与大量含溴的卤素化合物混合时，需要考虑在燃烧时会产生含卤素的气体。因此从环境保护的角度来看，也希望不包含氯或溴的阻燃剂。

硅氧烷化合物具有高耐热性，在燃烧时不易产生有害气体，并因而

(4) Q 单元:



其中 R 是有机取代基。

在它们中，如果包含 T 单元和/或 Q 单元，结构将是分枝结构。

在使用硅氧烷化合物作为阻燃剂时，如特开平 1—318069 号公报、特公昭 62—60421 号公报等记载，已试验了具有各种有机取代基的硅氧烷化合物。

但是，在单独使用时，几乎没有化合物能够产生明显的阻燃作用，而且由于需要大量添加以满足电气和电子设备的严格要求，对塑料的成形性及混炼性或者其他必要特性产生负面影响。因为从成本的角度看也是不利的，所以不具备实用性。

在提高硅氧烷化合物的阻燃作用并降低添加量方面，也有报道组合使用硅氧烷化合物和金属盐。在此方面，有组合使用聚二甲基硅氧烷、金属氢氧化物和锌化合物（特开平 2—150436 号公报），组合使用聚二甲基硅氧烷和有机酸的 IIa 族金属盐（特开昭 56—100853 号公报），组合使用硅氧烷树脂、特别是 M 单元和 Q 单元表示的硅氧烷树脂、以及硅油和有机酸的 IIa 族金属盐（特公平 3—48947 号公报），等等。但是在阻燃性质上都较差，而根本的问题在于难以大幅消减添加量。

还有人报道了组合使用具有环氧基（γ—环氧丙基，glycidoxypopyl）、苯基和/或乙烯基的有机聚硅氧烷和有机磺酸的碱金属盐及碱土金属盐等（特开平 8—176425 号公报）。但是，由于硅氧烷化合物包含高度反应性的环氧基和乙烯基，这些硅氧烷化合物在与塑

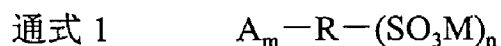
料、特别是聚碳酸酯树脂混炼时在高温下会相互反应，导致聚合（凝胶化），使得难以与聚碳酸酯树脂均匀混炼。另外，总粘度也升高，其结果是在聚碳酸酯树脂的成形性发生问题，特别是成型品表面的剥离、模塑气泡和不均匀，。由于该凝胶化作用，硅氧烷化合物在聚碳酸酯树脂中的分散性不足，其结果是难以达到显著的阻燃效果，而且还存在强度特性下降的问题，如成型品的冲击强度。

发明公开

本发明的发明者对上述问题进行了深入研究，其结果发现使用特定的硅氧烷化合物和特定的芳基磺酸碱金属盐、并进一步添加含氟的纤维形成性聚合物，作为与聚碳酸酯树脂混合的阻燃剂，即可得到具有高度阻燃性的聚碳酸酯树脂组合物，但不损坏耐冲击性和成形性。

另外，因为本发明的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物不包含卤素系阻燃剂，如溴系阻燃剂，在燃烧时不会由于卤素阻燃剂产生含卤素的气体，而且从环境保护的角度看也具有优异的性能。

更具体而言，本发明涉及阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，其相对于每 100 重量份聚碳酸酯树脂（A）包含 0.01—8 重量份的硅氧烷化合物（B）、0.01—2 重量份以下通式 1 表示的芳香磺酸碱金属盐，所述硅氧烷化合物（B）在主链中具有分枝结构而且在其所包含的有机取代基中包括芳基，所述组合物还包含纤维形成性含氟聚合物（D）：



其中 R 是苯基、萘基、或者被 A 取代的苯基或萘基，而 A 选自于卤素原子、烷基、芳基、乙烯基、烷氧基、氨基、甲基和乙基，以及 M 是碱金属；而且当 R 是苯基时，m 和 n 分别是 0—5 和 1—2 的整数（m+

$n \leq 6$), 当 R 是萘基时, m 和 n 分别是 0-7 和 1-2 的整数 ($m+n \leq 8$)。

以下将详细说明本发明的阻燃性碳酸酯树脂组合物。

本发明所用的聚碳酸酯树脂 (A) 是通过光气法得到的聚合物, 其中各种二羟基二芳基化合物和光气进行反应, 或者是通过酯交换法得到的聚合物, 其中二羟基二芳基化合物和碳酸酯如碳酸二苯酯进行反应, 具体的例子是由 2, 2-二 (4-羟基苯基) 丙烷 (双酚 A) 制得的聚碳酸酯树脂。

除双酚 A 外, 上述二羟基二芳基化合物还可以是二 (羟基芳基) 烷烃, 如二 (4-羟基苯基) 甲烷、1, 1-二 (4-羟基苯基) 乙烷、2, 2-二 (4-羟基苯基) 丁烷、2, 2-二 (4-羟基苯基) 辛烷、二 (4-羟基苯基) 苯基甲烷、2, 2-二 (4-羟基苯基-3-甲基苯基) 丙烷、1, 1-二 (4-羟基-3-叔丁基苯基) 丙烷、2, 2-二 (4-羟基-3-溴苯基) 丙烷、2, 2-二 (4-羟基-3, 5-二溴苯基) 丙烷或者 2, 2-二 (4-羟基-3, 5-二氯苯基) 丙烷; 二 (羟基芳基) 环烷烃, 如 1, 1-二 (4-羟基苯基) 环戊烷或 1, 1-二 (4-羟基苯基) 环己烷; 二羟基二芳基醚, 如 4, 4'-二羟基二苯基醚或 4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲基二苯基醚; 二羟基二芳基硫醚, 如 4, 4'-二羟基二苯基硫醚; 二羟基二芳基亚砷, 如 4, 4'-二羟基二苯基亚砷或 4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲基二苯基亚砷; 或者二羟基二芳基砷, 如 4, 4'-二羟基二苯基砷或 4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲基二苯基砷。

它们可单独使用或者两种或多种组合使用。为防止燃烧期间含卤素的气体排放至环境中, 优选使用未被卤素取代的化合物。另外, 也可混合并使用哌嗪、二哌啶基氢醌、间苯二酚或 4, 4'-二羟基二苯基等。

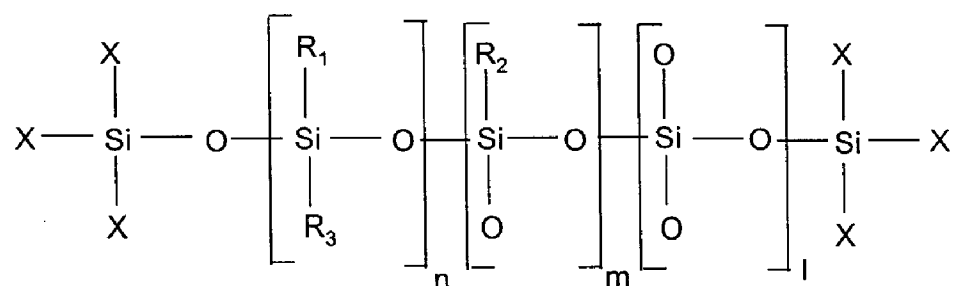
再者, 上述二羟基芳基化合物也可与如下具有三或更多价的苯酚化合物混合使用。

具有三或更多价的苯酚类化合物的例子是间苯三酚、4, 6-二甲基

—2, 4, 6—三(4—羟基苯基)—庚烯、2, 4, 6—二甲基—2, 4, 6—三(4—羟基苯基)—庚烷、1, 3, 5—三(4—羟基苯基)—苯、1, 1, 1—三(4—羟基苯基)—乙烷和 2, 2—二[4, 4—(4, 4'—二羟基二苯基)环己基]丙烷。

聚碳酸酯树脂(A)的粘度平均分子量通常是 10000—100000, 但优选为 15000—35000。在制造聚碳酸酯树脂时, 如果需要可使用分子量调节剂、催化剂等。

对于本发明所使用的硅氧烷化合物(B), 可使用主链具有分枝结构并包含芳基作为有机取代基的化合物, 如以下通式 2 所示的:



在此, R_1 、 R_2 、 R_3 代表主链中的有机取代基, X 代表末端取代基, 而 n 、 m 、 l 代表各单元的摩尔数。

分枝单元的特征是具有 T 单元和/或 Q 单元。所希望的是, 它们至少占有所有硅氧烷单元的 20 mol%。如果低于 20 mol%, 硅氧烷化合物(B)的耐热性下降, 而且阻燃性也下降, 并且硅氧烷化合物(B)本身的粘度过低, 有可能对聚碳酸酯树脂(A)的混炼性和成形性产生负面影响。更令人希望的是, 该比例为 30—95 mol%。如果超过 30 mol%, 硅氧烷化合物(B)的耐热性进一步增加, 而且包含该化合物的聚碳酸酯树脂的阻燃性显著提高。但是, 如果超过 95 mol%, 硅氧烷主链的自由度会下降, 所以在燃烧期间难以使芳香环缩合。

在硅氧烷化合物(B)中, 令人希望的是有机取代基至少包含 20 mol% 的芳香基团。低于该范围, 在燃烧期间有可能不容易发生芳香环的缩

合，而且阻燃性下降。更优选的是，该比例为 40—95 mol%。如果超过 40 mol%，芳香基团可更有效地缩合，硅氧烷化合物（B）在聚碳酸酯树脂（A）中的分散性显著提高，而且可实现非常好的阻燃性。但是，如果超过 95 mol%，由于芳香基团的立体位阻，难以产生所述缩合反应，而且难以实现显著的阻燃性。

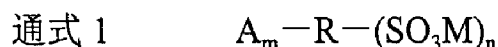
该芳香基团可以是苯基、联苯基、萘基或它们的衍生物，但从硅氧烷化合物（B）对健康的安全性来看，特别优选是苯基。对于该硅氧烷化合物（B）中的有机取代基，在那些连接在主链或者分枝侧链上的基团中，除芳香基团外，有机基团优选是甲基，而末端基团可以是甲基、苯基、羟基和烷氧基（特别是甲氧基）中的一个或者 2—4 个的混合物。由于这些端基的反应性低，在混炼聚碳酸酯树脂（A）和硅氧烷化合物（B）时不会轻易发生凝胶化（交联），因此可在聚碳酸酯树脂（A）中均匀地分散硅氧烷化合物（B），并由此可具有更好的阻燃性，而且进一步提高成形性。甲基是特别优选的。在此情况下，反应性极低，所以分散性非常好，而且可进一步提高阻燃性。

硅氧烷化合物（B）的平均分子量（重均分子量）优选是 5000—500000。如果低于 5000，硅氧烷化合物本身的耐热性将下降，阻燃性也下降，熔体粘度下降，使得硅氧烷化合物在成形时渗透至聚碳酸酯树脂（A）的成形体表面上，并降低成形性。相反，如果超过 500000，熔体粘度增加，失去在聚碳酸酯树脂（A）中的均匀分散性，而且阻燃性和成形性将下降。特别优选的是，分子量为 10000—270000。在该范围内，由于硅氧烷化合物（B）的熔体粘度是最佳的，硅氧烷化合物（B）可非常均匀地分散在聚碳酸酯树脂（A）中，而且由于不会过度地污染表面，可得到更好的阻燃性和成形性。

每 100 重量份聚碳酸酯（树脂 A）中，硅氧烷化合物（B）的混合量优选为 0.01—8 重量份。如果混合量低于 0.01 重量份，阻燃性就有可

能不足，而如果超过 8 重量份，在成形塑品的表面上有可能发生表层剥离，并损坏外观。混合量更优选在 0.1—5 重量份的范围内，更优选为 0.5—2 重量份。在该范围，可更好地实现阻燃性、成形性及冲击强度的平衡。

本发明所用的芳香磺酸碱金属盐 (C) 可用以下通式 1 表示：



其中 R 是苯基、萘基、或者被 A 取代的苯基或萘基，而 A 选自于卤素原子、烷基、芳基、乙烯基、烷氧基、氨基、甲基和乙基，以及 M 是碱金属；而且当 R 是苯基时，m 和 n 分别是 0—5 和 1—2 的整数 ($m+n \leq 6$)，当 R 是萘基时，m 和 n 分别是 0—7 和 1—2 的整数 ($m+n \leq 8$)。

对于满足通式 1 的芳香磺酸碱金属盐，例如可使用以下酸的碱金属盐：对甲苯磺酸、对苯乙烯磺酸、1-萘磺酸、间苯二酸二甲基-5-磺酸、2, 6-萘二磺酸、苯磺酸、苯二磺酸、2, 4, 6-三氯-5-磺基间苯二酸二甲基、2, 5-二氯苯磺酸、2, 4, 5-三氯苯磺酸、对碘苯磺酸和 7-氨基-1, 3-萘二磺酸。它们可单独使用或者两个或多个组合使用。在它们当中，通常使用 2, 4, 6-三氯-5-磺基间苯二酸二甲基、2, 5-二氯苯磺酸、2, 4, 5-三氯苯磺酸中 1 种或 2 种以上的钠盐和/或钾盐；或者对甲苯磺酸、对苯乙烯磺酸、1-萘磺酸、间苯二酸二甲基-5-磺酸、2, 6-萘二磺酸、苯磺酸和苯二磺酸中 1 种或 2 种以上的钠盐。

另外，优选的是调节对甲苯磺酸、对苯乙烯磺酸、1-萘磺酸、间苯二酸二甲基-5-磺酸、2, 6-萘二磺酸、苯磺酸和苯二磺酸的钠盐，使得以下等式中表示的钠量相对于 100 重量份聚碳酸酯树脂(A)为 0.001—0.05。

等式 1:

钠量 (重量份) = 每 100 重量份聚碳酸酯 (树脂 A) 中芳香磺酸钠盐的混合量 (重量份) \times 以下等式 2 中的钠摩尔比

等式 2:

钠摩尔比 = 钠的原子量 / 芳香磺酸钠盐的分子量

在计算等式 2 中的钠摩尔比时, 以国际纯和应用化学联盟 (The International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC) 的原子量表 (1995) 为基础计算各元素的原子量。例如, 氢为 1.0080, 而对于碳、氧、氮、硫和钠分别为 12.0107、15.9994、14.0067、32.0666 和 22.9898。

当钠的量低于 0.001 重量份时, 聚碳酸酯树脂 (A) 中所包含的钠的比例过低, 使得阻燃性有可能下降。另一方面, 如果钠的量超过 0.05 重量份, 阻燃性也有可能下降。优选的范围是 0.002—0.04 重量份。

通式 1 表示的芳香磺酸碱金属盐 (C) 的混合量相对于 100 重量份的聚碳酸酯树脂 (A) 为 0.01—2 重量份。如果低于 0.01 重量份, 阻燃性下降, 而如果超过 2 重量份, 在挤出成形期间的热稳定性下降, 这不是人们所希望的。优选的范围是 0.01—1 重量份, 但更优选为 0.02—0.4 重量份。

如果需要, 本发明的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物可与其他已知的阻燃剂混合, 例如卤素系阻燃剂、其他硅氧烷阻燃剂或磷系阻燃剂等。卤素系阻燃剂的例子是溴代双酚 A 衍生物和聚溴取代的芳香同系物等。其他硅氧烷阻燃剂的例子是聚有机硅氧烷以及聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物。磷系阻燃剂的例子是磷酸酯。

本发明所用的纤维形成性的含氟聚合物 (D) 可在聚碳酸酯树脂 (A)

中形成纤维结构（纤维样结构）。其例子是聚四氟乙烯、四氟乙烯共聚物（例如四氟乙烯/六氟丙烯共聚物），如第 4379910 号美国专利中所示的部分氟代聚合物，以及由氟代双酚制备的聚碳酸酯。当它们与本发明的硅氧烷化合物（B）及芳香磺酸碱金属盐（C）一起组合使用时，除防止现有技术中的滴流（dripping）外，还对降低燃烧时间有特殊的作用。

纤维形成性含氟聚合物（D）的混合量相对于 100 重量份聚碳酸酯树脂（A）为 0.05—5 重量份。如果该混合量低于 0.05 重量份，防止滴流的效果差，而如果超过 5 重量份，则造粒困难，干扰了稳定生产。优选的范围是 0.05—1 重量份，但更优选是 0.1—0.5 重量份。在该范围，可更好地实现阻燃性、成形性和冲击强度的平衡。

在不损及本发明效果的情况下，可与聚碳酸酯树脂（A）一起混合各种添加剂，如热稳定剂、抗氧剂、着色剂、荧光增白剂、填料、离型剂、软化剂、抗静电剂、冲击性改进材料以及其他聚合物。

热稳定剂的例子是金属硫酸氢盐，如硫酸氢钠、硫酸氢钾和硫酸氢锂，以及金属硫酸盐，如硫酸铝。它们的使用量通常相对于 100 重量份的聚碳酸酯树脂（A）为 0—0.5 重量份。

填料的例子是玻璃纤维、玻璃珠、玻璃片、碳纤维、滑石粉、粘土粉、云母、钛酸钾须晶、硅灰石粉和硅石粉等。

冲击性改进材料的例子是丙烯酸弹性体、聚酯弹性体、芯鞘型甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/苯乙烯共聚物、乙烯/丙烯橡胶和乙烯/丙烯/二烯橡胶。

其他聚合物的例子是聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、和聚对苯二甲酸丁二醇酯；苯乙烯聚合物，如聚苯乙烯、高冲击性聚苯乙烯、丙烯腈/苯乙烯共聚物以及它们的丙烯酸橡胶改进化合物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/乙烯/丙烯/二烯橡胶（EPDM）/苯乙烯共聚物；聚

丙烯，以及碳酸酯树脂合金中通常使用的聚合物。

对于在本发明的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物中混合各成分的方法没有具体的限制，例如可使用已知的混合机，如转鼓或螺条混合器，或者用挤出机进行熔融混炼。

对于形成本发明的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物方法没有具体的限制，可使用已知的注塑法或者注压法。

实施例的描述

以下将参考实施例描述本发明，但本发明并不限于这些实施例。

“份”是指重量份。

实施例 1—68 和对比例 1—33

在 280℃ 的圆筒温度下熔融挤出组合物，其中使用直径为 37 mm 的双螺杆挤出机（神户制钢所制造，KTX-37），相对于 100 份由双酚 A 制备的聚碳酸酯树脂，各成分的混合量见表 3-17 所示，由此制得各种片。

所用原料分别详细说明如下。

1、聚碳酸酯树脂（A）

Caliber 200-20（粘度平均分子量为 19000），住友 Dow 株式会社制

2、硅氧烷化合物（B）

根据常规方法制备硅氧烷化合物（B）。具体而言，根据硅氧烷化合物的分子量以及构成硅氧烷化合物的 M 单元、D 单元、T 单元和 Q 单元的比例，将二有机二氯硅烷、单有机三氯硅烷和四氯硅烷或者它们的部分水解缩合物溶解在有机溶剂中，然后添加水以水解混合物，形成

部分缩合的硅氧烷化合物。接着添加三有机氯硅烷并进行反应，以终止聚合反应，然后通过蒸馏等方法分离溶剂。通过上述方法合成的 19 种硅氧烷化合物的结构特征见表 1 所示。

表 1

硅氧烷	主链中的 D/T/Q 比 (摩尔比)	全部有机取代基 中的苯基比率* (mol%)	端基的结构及其 比率 (mol 比)	重均分子量 **
a	0.7/9.3/0	60	只有甲基	12000
b	2/8/0	60	只有甲基	7000
c	2/8/0	60	只有甲基	12000
d	2/8/0	60	只有甲基	70000
e	2/8/0	60	只有甲基	250000
f	2/8/0	60	只有甲基	300000
g	2/8/0	60	只有羟基	250000
h	5/5/0	40	甲基	80000
i	6.5/3.5/0	50	只有甲基	50000
j	6.5/1.5/2	50	只有甲基	50000
k	6.5/3.5/0	50	甲基/甲氧基 = 1/1	50000
l	7.5/2.5/0	50	只有甲基	50000
m	9/1/0	50	只有甲基	50000
n	10/0/0	50	只有甲基	50000
o	2/8/0	90	只有苯基	70000
p	2/8/0	45	只有甲基	70000
q	2/8/0	25	只有甲基	70000
r	2/8/0	10	只有甲基	70000
s	2/8/0	0	只有甲基	70000

注:

*：在包含 T 单元的硅氧烷中苯基首先包含在 T 单元中，其余的在 D 单元中。如果苯基连接在 D 单元上，连接一个 D 单元的化合物是优先的，如果有剩余的苯基，则可连接两个。不包括端基，除苯基外，所有有机取代基都是甲基。

**：重均分子量以两个有效数字表示。

3、芳香磺酸的碱金属盐（C）

表 2

符号	芳香磺酸的碱金属盐（C）
C-1	2，5-二氯苯磺酸钠
C-2	2，4，5-三氯苯磺酸钠
C-3	2，4，6-三氯-5-磺基间苯二酸二甲基的钠盐
C-4	对甲苯磺酸钠
C-5	1-萘磺酸钠
C-6	对苯乙烯磺酸钠
C-7	间苯二酸二甲基-5-磺酸钠
C-8	苯磺酸钠
C-9	2，6-萘二磺酸钠
C-10	间苯二磺酸钠

4、纤维形成性含氟聚合物（D）

聚四氟乙烯（ポリフロン FA-500, Daikin Industries 株式会社制造，以下简称为 PTFE）

6、四溴双酚 A 的碳酸酯寡聚物：

BC-52, Great Lakes Chemicals (简写为 Br 寡聚物)

在 125℃ 下干燥所得的各种片 4 小时后，在注塑机 (J100-E-C5, 日本制钢株式会社) 中，于 280℃ 和 1600 kg/cm² 的注射压力下形成用于阻燃性评估的试验片 (125×13×1.6 mm 和 125×13×3.2 mm)。

该试验片放置在温度为 23℃、湿度为 50% 的恒温室中 48 小时，然后根据 Underwriters Laboratories 规定的 UL94 试验 (机器部件用塑料的燃烧性试验) 进行阻燃性评估。在 UL94V 中，根据燃烧器与预定尺寸并垂直保持的试验片接触 10 秒后余火时间以及滴流性评估阻燃性，并分为以下级别。

	V-0	V-1	V-2
各样品的余火时间	10 秒或更低	30 秒或更低	30 秒或更低
5 个样品的总余火时间	50 秒或更低	250 秒或更低	250 秒或更低
滴流使棉花着火	无	无	是

以上所示的余火时间是在从火源撤开后样品持续着火燃烧的时间长度，棉花的滴流着火是通过在距离试验片下端约 300 mm 的标准棉花样品是否会被滴流的试验片点着来确定的。如果 5 个样品中有一个没有满足上述标准之一，则评估为未满足 V-2 的 NR (不评级)。结构如表 3-17 所示。

使用所得的各种片，类似地进行注塑，以制造用于冲击强度评估的试验片 (3.2×12.7×63.5 mm)。使用该试验片，根据 ASTM D-256 测量切口冲击强度。对于成型品的外观，在测量冲击强度之前目测试验片，并检查表面是否有表层剥离或者表面气泡。结果分别显示在表 3-17

中。

在表 3-17 中：

—硅氧烷、金属盐和 PTFE 的数量值是相对于 100 份聚碳酸酯树脂的添加量（份）。

—钠量显示了由以下等式 1 计算的份数。

等式 1：

钠量（份）=每 100 份聚碳酸酯（树脂 A）中芳香磺酸钠盐的混合量（份）×以下等式 2 中的钠摩尔比

等式 2：

钠摩尔比=钠的原子量 / 芳香磺酸钠盐的分子量

—在表内阻燃性评估结果中，（）中的数值表示 5 个样品的余火时间（着火后的燃烧时间）的合计（秒）。[]中的数值表示由于滴流导致着火的标准棉花片的数量（5 个样品的数量）。

—成形性是如下通过表层的剥离或者成型试验片的不均匀性或者表面气泡来评估的：

○：不发生

△：在 5 个样品中有 1 或 2 个发生

×：在 5 个样品中有 3 个或更多个发生

表3

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
硅氧烷a		2	—	—	—	—	—	—
硅氧烷b		—	2	—	—	—	—	—
硅氧烷c		—	—	2	—	—	—	—
硅氧烷d		—	—	—	4	4	4	4
金属盐C-1		0.1	0.1	0.1	0.02	0.1	1.0	1.5
PTFE		0.3	0.3	0.3	—	—	—	—
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (27)	V-0 (25)	V-0 (21)	V-0 (45)	V-0 (27)	V-0 (30)	V-1 (62)
	1.6mm 厚	V-0 (35)	V-0 (36)	V-0 (27)	V-1 (62)	V-0 (35)	V-0 (40)	V-1 (88)
成形性		○	△	○	○	○	○	△
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		63	60	61	62	61	62	59

表4

		实施例						
		8	9	10	11	12	13	14
硅氧烷d		4	1	1	1	—	—	—
硅氧烷e		—	—	—	—	0.5	4	7
金属盐 C-1		0.1	0.02	0.6	1.2	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (20)	V-0 (32)	V-0 (22)	V-0 (38)	V-0 (30)	V-0 (25)	V-0 (41)
	1.6mm 厚	V-0 (24)	V-0 (45)	V-0 (30)	V-1 (55)	V-0 (37)	V-0 (33)	V-0 (49)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		62	63	64	60	63	60	61

表5

		实施例						
		15	16	17	18	19	20	21
硅氧烷e		0.02	0.5	4	7	—	—	—
硅氧烷f		—	—	—	—	4	—	—
硅氧烷g		—	—	—	—	—	4	4
金属盐C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-1 (75)	V-0 (15)	V-0 (13)	V-0 (27)	V-0 (24)	V-0 (31)	V-0 (17)
	1.6mm 厚	V-1 (98)	V-0 (20)	V-0 (16)	V-0 (40)	V-0 (33)	V-0 (45)	V-0 (27)
成形性		○	○	○	○	△	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		55	61	62	62	62	63	64

表6

		实施例						
		22	23	24	25	26	27	28
硅氧烷h		2	2	2	2	2	2	2
金属盐C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.06	0.1	0.3	0.5	1	4
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (38)	V-0 (28)	V-0 (18)	V-1 (17)	V-0 (16)	V-0 (30)	V-0 (34)
	1.6mm 厚	V-1 (54)	V-0 (39)	V-0 (28)	V-1 (28)	V-0 (27)	V-0 (38)	V-0 (49)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		63	60	61	60	61	62	60

表7

		实施例							
		29	30	31	32	33	34	35	36
硅氧烷i		2	2	—	—	—	—	—	—
硅氧烷j		—	—	2	—	—	—	—	—
硅氧烷k		—	—	—	2	—	—	—	—
硅氧烷l		—	—	—	—	2	2	—	—
硅氧烷m		—	—	—	—	—	—	2	2
金属盐C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.3	0.3	0.3	—	0.3	—	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (31)	V-0 (20)	V-0 (17)	V-0 (28)	V-0 (48)	V-0 (33)	V-1 (60)	V-1 (53)
	1.6mm 厚	V-0 (49)	V-0 (30)	V-0 (28)	V-0 (41)	V-1 (73)	V-0 (49)	V-2 [1]	V-1 (83)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
切口冲击强度 (Kgc/cm)		62	62	63	62	60	60	57	58

表8

		实施例							
		37	38	39	40	41	42	43	44
硅氧烷o		2	2	—	—	—	—	—	—
硅氧烷p		—	—	2	2	—	—	—	—
硅氧烷q		—	—	—	—	2	2	—	—
硅氧烷r		—	—	—	—	—	—	2	2
金属盐C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (30)	V-0 (20)	V-0 (30)	V-0 (14)	V-0 (45)	V-0 (31)	V-1 (60)	V-1 (56)
	1.6mm 厚	V-0 (42)	V-0 (33)	V-0 (45)	V-0 (23)	V-1 (66)	V-0 (44)	V-2 [1]	V-1 (78)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
切口冲击强度 (Kgc/cm)		62	62	63	62	60	60	57	58

表9

		实施例					
		45	46	47	48	49	50
硅氧烷d		1	1	1	—	—	—
硅氧烷h		—	—	—	2	2	2
金属盐C-1		0.1	—	—	0.1	—	—
金属盐C-2		—	0.1	—	—	0.1	—
金属盐C-3		—	—	0.1	—	—	0.1
PTFE		0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (8)	V-0 (7)	V-0 (18)	V-0 (17)	V-0 (16)	V-0 (27)
	1.6mm 厚	V-0 (10)	V-0 (10)	V-0 (26)	V-0 (20)	V-0 (19)	V-0 (34)
成形性		○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		64	64	63	63	63	64

表10

		实施例					
		51	52	53	54	55	56
硅氧烷d		1	1	1	1	1	1
金属盐C-4		0.05	0.05	0.01	0.01	0.4	0.4
钠量		0.0059	0.0059	0.00118	0.00118	0.0472	0.0472
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (10)	V-0 (18)	V-0 (26)	V-0 (42)	V-0 (25)	V-0 (40)
	1.6mm 厚	V-0 (12)	V-0 (24)	V-0 (35)	V-1 (58)	V-0 (33)	V-1 (55)
成形性		○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		64	60	65	62	61	60

表11

		实施例					
		57	58	59	60	61	62
硅氧烷d		1	1	1	1	1	1
金属盐C-5		0.05	0.05	—	—	—	—
金属盐C-6		—	—	0.05	0.05	—	—
金属盐C-7		—	—	—	—	0.05	0.05
钠量		0.005	0.005	0.0056	0.0056	0.0039	0.0039
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (12)	V-0 (21)	V-0 (10)	V-0 (19)	V-0 (18)	V-0 (30)
	1.6mm 厚	V-0 (16)	V-0 (29)	V-0 (14)	V-0 (27)	V-0 (23)	V-0 (40)
成形性		○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgc/cm)		63	61	63	61	61	62

表12

		实施例					
		63	64	65	66	67	68
硅氧烷d		1	1	1	1	1	1
金属盐C-8		0.05	0.05	—	—	—	—
金属盐C-9		—	—	0.05	0.05	—	—
金属盐C-10		—	—	—	—	0.05	0.05
钠量		0.0064	0.0064	0.0069	0.0069	0.00815	0.00815
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-0 (11)	V-0 (21)	V-0 (10)	V-0 (20)	V-0 (10)	V-0 (19)
	1.6mm 厚	V-0 (16)	V-0 (28)	V-0 (16)	V-0 (27)	V-0 (15)	V-0 (26)
成形性		○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgc/cm)		63	64	64	63	63	63

表13

		比较例				
		1	2	3	4	5
溴系寡聚物		—	—	—	—	5
硅氧烷		—	—	—	—	—
金属盐C-1		—	0.1	—	0.1	—
PTFE		—	—	0.3	0.3	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-2 [5]	V-2 [5]	V-1 (162)	V-1 (150)	V-1 (35)
	1.6mm 厚	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [2]	V-2 [2]	V-1 (44)
成形性		○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgc/cm)		67	61	40	41	27

表14

		比较例						
		6	7	8	9	10	11	12
硅氧烷d		1	1	1	—	—	—	—
硅氧烷e		—	—	—	0.005	0.005	10	10
金属盐C-1		0.008	3	3	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.2	0.2	—	—	0.3	—	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-1 (84)	V-1 (98)	V-1 (125)	V-1 (131)	V-1 (106)	V-0 (44)	V-0 (37)
	1.6mm 厚	V-1 (110)	V-1 (115)	V-1 (133)	V-2 [5]	V-2 [2]	V-1 (61)	V-0 (47)
成形性		○	△	△	○	○	×	×
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		65	43	48	63	40	61	62

表15

		比较例					
		13	14	15	16	17	18
硅氧烷h		2	—	—	—	—	—
硅氧烷i		—	2	—	—	—	—
硅氧烷k		—	—	2	—	—	—
硅氧烷n		—	—	—	2	2	2
金属盐C-1		—	—	—	—	0.1	0.1
PTFE		—	—	—	—	—	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-1 (82)	V-1 (83)	V-1 (92)	V-2 [4]	V-1 (130)	V-1 (115)
	1.6mm 厚	V-2 [2]	V-2 [2]	V-2 [3]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]
成形性		○	○	○	×	×	×
切口冲击强度 (Kgc/cm)		63	62	62	46	45	45

表16

		比较例							
		19	20	21	22	23	24	25	26
硅氧烷o		2	—	—	—	—	—	—	—
硅氧烷p		—	2	—	—	—	—	—	—
硅氧烷q		—	—	2	—	—	—	—	—
硅氧烷r		—	—	—	2	—	—	—	—
硅氧烷s		—	—	—	—	2	2	2	2
金属盐C-1		—	—	—	—	—	0.1	0.1	0.3
PTFE		—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-1 (97)	V-1 (80)	V-1 (89)	V-1 (121)	V-2 [4]	V-2 [4]	V-1 (136)	V-1 (122)
	1.6mm 厚	V-2 [3]	V-2 [2]	V-2 [3]	V-2 [4]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]	V-2 [3]
成形性		○	○	△	△	×	×	×	×
切口冲击强度 (Kgc/cm)		63	63	61	53	45	46	45	41

表17

		比较例						
		27	28	29	30	31	32	33
硅氧烷d		1	1	1	1	1	1	1
金属盐C-4		0.005	-	-	-	-	-	-
金属盐C-5		-	0.005	-	-	-	-	-
金属盐C-6		-	-	0.005	-	-	-	-
金属盐C-7		-	-	-	0.005	-	-	-
金属盐C-8		-	-	-	-	0.005	-	-
金属盐C-9		-	-	-	-	-	0.005	-
金属盐C-10		-	-	-	-	-	-	0.005
钠量 (x0.001)		0.59	0.50	0.56	0.39	0.64	0.33	0.815
PTFE		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
阻燃性 UL94	3.2mm 厚	V-1 (118)	V-1 (122)	V-1 (121)	V-1 (128)	V-1 (109)	V-1 (131)	V-1 (101)
	1.6mm 厚	V-1 (132)	V-1 (140)	V-1 (135)	V-1 (150)	V-1 (133)	V-1 (158)	V-1 (130)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
切口冲击强度 (Kgcm/cm)		64	64	64	65	63	65	64

如实施例 1—68 所示,聚碳酸酯树脂组合物的特征在于,添加了 0.01—8 份的硅氧烷化合物 (B),该硅氧烷化合物在主链中具有分枝结构并具有芳基,以及 0.01—2 份通式 1 所示的芳基磺酸碱金属盐 (C);或者是如下的聚碳酸酯树脂组合物,其中在上述组合中还添加了 0.05—5 份的纤维形成性含氟聚合物。与没有任何添加剂的单独聚碳酸酯树脂 (对比例 1),不包含硅氧烷化合物 (B) 和通式 1 所示的芳基磺酸碱金属盐 (C) 的聚碳酸酯树脂组合物 (对比例 2—4、13—16、19—23),或者硅氧烷化合物的结构与本发明的硅氧烷不同的组合物 (对比例 17—18、23—26) 相比,实施例 1—68 的组合物表现出更高的阻燃作用。另外,如在对比例 5 中添加常规溴系阻燃剂时,会产生聚碳酸酯树脂组合物的冲击强度下降的问题,而这在本实施例中得到显著改善。

如果硅氧烷化合物 (B) 的添加量低于 0.01 份 (对比例 9—10), 如实施例 12—18 和对比例 9—12 所示, 阻燃性下降, 而如果超过 8 份 (对比例 11—12), 则成形性下降。

如果通式 I 所示的芳基磺酸碱金属盐 (C) 的添加量低于 0.01 份, 如实施例 4—11 和对比例 6—8 所示, 阻燃性下降 (对比例 6), 而如果该含量超过 2 份, 则成形性和冲击强度下降 (对比例 7—8)。

在通式 1 所示的芳基磺酸碱金属盐 (C) 中, 如果非卤素钠盐的钠含量调节至 0.001—0.05 份, 如实施例 51—68 所示, 则会表现出优异的阻燃性。

当纤维形成性含氟聚合物 (D) 与硅氧烷化合物 (B) 及通式 1 所示的芳基磺酸碱金属盐 (C) 一起使用时, 如实施例 22—28、实施例 29 和 30、33 和 34、35 和 36、37 和 38、39 和 40、41 和 42、43 和 44 所示, 可提高燃烧期间的防止聚碳酸酯树脂组合物滴流的作用, 而且还可大大降低燃烧时间。纤维形成性含氟聚合物 (D) 与其中钠含量已经调节的非卤素芳基磺酸钠及硅氧烷化合物 (B) 一起使用, 不仅提高聚碳酸酯树脂组合物防止滴流的作用, 而且还可大大降低燃烧时间, 如实施例 51—56 和实施例 57—68 所示。该含氟聚合物 (D) 不仅具有简单的防止滴流的作用, 而且在该硅氧烷化合物 (B) 和金属盐 (C) 的组合体系中, 或者硅氧烷化合物 (B) 和其中钠含量已调节的非卤素芳基磺酸钠盐的组合体系中, 在提高总的阻燃性方面具有协同作用。在通过向实施例 22 的组合中添加 6 份所述含氟聚合物 (D) 来试图制备组合物时, 难以造粒, 而且不能进行评估。

如实施例 29—36 和对比例 16—18 所述, 在所述硅氧烷化合物的结构中包括主链的分枝单元时, 如式 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的单元 (T 单元) 和/或式 $\text{SiO}_{2.0}$ 的单元 (Q 单元), 所得聚碳酸酯树脂组合物的阻燃性、成形性和冲击强度与不包含这些单元的硅氧烷 (实施例 16—18) 相比得到大幅提高。

而且这些特性在相对于所有硅氧烷单元 ($R_{3-0}SiO_{2-0.5}$) 包含 20 mol% 或更多的物质 (实施例 29—34) 中得到增强。另外, 在包含 30 mol% 或更多这些分枝单元的硅氧烷化合物 (实施例 29、30) 中, 阻燃性和冲击性进一步改善, 这可从实施例 29、30 以及实施例 33、34 的对比中明显看出。如果这些分枝单元的量超过 95 mol%, 不能容易地实现显著的阻燃性。因此, 相对于所有硅氧烷单元 ($R_{3-0}SiO_{2-0.5}$), 优选至少有 20 mol% 的分枝单元, 即、式 $RSiO_{1.5}$ 的单元 (T 单元) 和/或式 $SiO_{2.0}$ 的单元 (Q 单元), 对于阻燃性、成形性和冲击强度特别合适的范围是 30—95 mol%。

另外, 如实施例 30、31 所示, 包括式 $SiO_{2.0}$ 单元 (Q 单元) 的物质与仅包含式 $RSiO_{1.5}$ 单元 (T 单元) 作为分枝单元的物质相比具有相同或更高的阻燃性。

再者, 如实施例 37—42、实施例 43—44 以及对比例 23—26 所示, 如果硅氧烷化合物 (B) 的有机取代基中有芳基 (苯基), 所得聚碳酸酯树脂组合物与不包含这些基团的物质 (对比例 23—26) 相比具有更高的阻燃性、成形性和冲击强度。当这些基团占到 20 mol% 或更多时 (实施例 37—42), 阻燃性、成形性和冲击强度也进一步提高, 而且如实施例 37—40 所示这些基团占 40 mol% 或更多时 (实施例 37—40), 阻燃性大幅增强。当有机取代基中的芳基 (苯基) 占到超过 95 mol% 时, 不能容易地实现显著的阻燃作用。因此, 从阻燃性、成形性和冲击强度来看, 有机取代基中芳基 (苯基) 优选占 20 mol% 或更高, 40—95 mol% 的范围是特别优选的。

对于硅氧烷化合物 (B) 的端基, 包含甲基 (实施例 13、17、30)、苯基 (实施例 37—38)、羟基 (实施例 20—21) 和烷氧基 (甲氧基) (实施例 32) 的物质都显示出良好的阻燃性、成形性和冲击强度, 在可从实施例 13 和 17、20—21、30 和 32、37—38 中看出。还可以看出, 如

实施例 13 和 17、20 和 21 所示，甲基比羟基端基产生更好的阻燃性，而且如实施例 30 和 32 所示，甲基比烷氧基产生更好的阻燃性。另外，甲基比苯基产生更好的阻燃性。在包含环氧基（ γ -环氧丙基）和乙烯基的物质中，反应性特别高，所以硅氧烷化合物在与碳酸酯树脂混炼时相互反应，硅氧烷化合物（B）凝胶化，聚碳酸酯树脂的成形性大幅降低，使得不能得到足够的阻燃性和冲击强度。因此，对于硅氧烷化合物（B）的端基，甲基是最优选的。

对于硅氧烷化合物（B）的分子量，如实施例 2、3、17、19 所示，从成形性和阻燃性看，5000—500000 是合适的，而 10000—270000 是特别合适的。

对于通式 1 所示的芳基磺酸碱金属盐（C），如实施例 45—50 所示，2, 5—二氯苯磺酸钠（C-1）、2, 4, 5—三氯苯磺酸钠（C-2）或者 2, 4, 6—三氯—5—磺基间苯二酸二甲基的钠盐（C-3）是合适的，其中特别优选 2, 5—二氯苯磺酸钠和 2, 4, 5—三氯苯磺酸钠。

另一方面，对于非卤素芳基磺酸钠，如实施例 51—68 所示，对甲苯磺酸钠（C-4）、1—萘磺酸钠（C-5）、对苯乙烯磺酸钠（C-6）、间苯二酸二甲基—5—磺酸钠（C-7）、苯磺酸钠（C-8）、1—萘磺酸钠（C-9）和邻苯二磺酸钠（C-10）是合适的，其中特别优选对甲苯磺酸钠和 1—萘磺酸钠。

从以上结果可以看出，当一起使用 0.01—8 份根据本发明的硅氧烷化合物（B）和 0.01—2 份通式 I 表示的芳基磺酸碱金属盐时，对聚碳酸酯树脂（A）产生非常大的阻燃作用，而该作用是在单独使用硅氧烷化合物（B）时不能达到的。另外，对于非卤素芳基磺酸钠，将钠含量调节至 0.001—0.05 份的范围，由此可实现极为优异的阻燃作用。这是仅在上述组分组合使用时才有的协同作用。

另外，如果与上述组分组合使用 0.05—5 份纤维形成性含氟聚合物

(D)，不仅可以提高防止聚碳酸酯树脂的滴流，而且还可大幅减少燃烧时间。仅在所述硅氧烷化合物(B)和所述金属盐(C)的组合体系中才有提高总的阻燃性的协同作用。

本发明的聚碳酸酯树脂组合物具有优异的阻燃性，但未损失耐冲击性和成形性。而且该组合物不含由氯和溴化合物制备的卤素系阻燃剂，所以在燃烧期间不会由阻燃剂产生含卤素的气体。